

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

5
6

(11)Publication number : 59-221371

(43)Date of publication of application : 12.12.1984

(51)Int.Cl.

C09J 7/02

C08K 3/04

C09J 3/12

C09J 3/14

H01B 1/24

(21)Application number : 58-094930

(71)Applicant : YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE

(22)Date of filing : 31.05.1983

(72)Inventor : KAGEYAMA KUNIO
TAKASUGI SUMIO

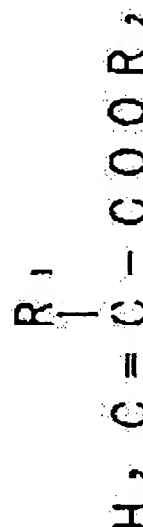
(54) ELECTRICALLY CONDUCTIVE ADHESIVE

(57)Abstract:

PURPOSE: The titled adhesive, obtained by impregnating a mixture of acrylonitrile-butadiene copolymer with a specific (meth)acrylic monomer and a specific carbon black, etc. into a glass cloth, etc., and having improved fixing property on the oil surface and adhesive property after curing.

CONSTITUTION: An electrically conductive adhesive obtained by impregnating a mixture consisting of (A) a polymer, e.g. acrylonitrile-butadiene copolymer or acrylic rubber, chlorosulfonated polyethylene, having polar groups, (B) epoxy acrylate resin, (C) a (meth)acrylic monomer having two or more different functional groups and/or a (meth)acrylic monomer of the formula (R1 is H or CH3; R2 is 1W18C alkyl or organic residue containing aromatic ring or heterocyclic ring), (D) an organic peroxide, (E) an imidazole, etc. and (F) carbon black having 125W260m²/g surface area measured by the N2 adsorption method and 100W200cc/100g DBP oil absorption, etc. into a glass cloth, etc.

EFFECT: Capable of imparting the electric conductivity and suppressing the occurrence and growth of rust on the bonded surface.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—221371

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和59年(1984)12月12日

C 09 J 7/02

1 0 1

6770—4 J

C 08 K 3/04

6681—4 J

発明の数 1

C 09 J 3/12

7102—4 J

審査請求 未請求

3/14

7102—4 J

H 01 B 1/24

8222—5 E

(全12頁)

⑭ 導電性接着剤

⑯ 発明者 高杉純生

平塚市四之宮131コーポ若林309号

⑰ 特 願 昭58—94930

⑱ 出 願 昭58(1983)5月31日

⑲ 出 願 人 横浜ゴム株式会社

⑳ 発 明 者 影山邦夫

東京都港区新橋5丁目36番11号

横浜市戸塚区笠間町1331

㉑ 代 理 人 弁理士 伊東辰雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

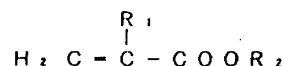
導電性接着剤

2. 特許請求の範囲

1. (1) アクリロニトリル—ブタジエン共重合体、カルボキシ基を有するアクリロニトリル—ブタジエン共重合体、アクリルゴム、ウレタンゴム、クロロブレンゴム、クロルスルホン化ポリエチレン、エチレン—酢酸ビニル共重合体、エチレン—アクリル酸共重合体、エチレン—メタクリル酸共重合体、熱可塑性ポリウレタン、飽和ポリエステル、ナイロンから選ばれる極性基を有するポリマーの単独またはこれらの混合物、

(2) エポキシアクリレート樹脂単独あるいは2種以上の混合物、

(3) 異種の官能基が2個以上のアクリルまたはメタクリルモノマーおよび/または下記の一般式で示されるアクリルまたはメタクリルモノマー、



(R₁ はHまたはCH₃、R₂ は炭素数1~18のアルキル基もしくは芳香環または複素環を含む有機残基)、

(4) 有機過酸化物、

(5) イミダゾール類または少なくとも1個の3級アミンを含むアミノ化合物、

(6) N₂吸着法による表面積が125~260 m²/g、DBP吸油量が100~200cc/100gのカーボンブラック、ケッチェンブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、グラファイトから選ばれる少なくとも1種以上および/またはカーボン繊維のカットファイバー、アルミニウム、ニッケル、銅、亜鉛の200メッシュ以下の微粉末から選ばれる少なくとも1種以上、

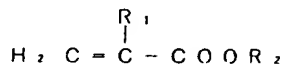
とからなる配合組成物を、ガラス、ガラスと有機繊維の複合物、有機繊維、炭素繊維から得られるストランドマット、サーフェイスマット、クロス、不織布および寒冷紗のいずれかに含浸、スプレッ

ドコートまたはラミネートして得られる導電性接着剤。

2. (1) アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、カルボキシル基を有するアクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリルゴム、ウレタンゴム、クロロブレンゴム、クロルスルホン化ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、熱可塑性ポリウレタン、飽和ポリエステル、ナイロンから選ばれる極性基を有するポリマーの単独またはこれらの混合物、

(2) エポキシアクリレート樹脂単独あるいは2種以上の混合物、

(3) 異種の官能基が2個以上のアクリルまたはメタクリルモノマーおよび/または下記的一般式で示されるアクリルまたはメタクリルモノマー、



(R₁ はHまたはCH₃、R₂ は炭素数 1~18の

- 3 -

ストランドマット、サーフェイスマット、クロス、不織布および寒冷紗のいずれかに含浸、スプレッドコートまたはラミネートして得られる導電性接着剤。

アルキル基もしくは芳香族または複素環を含む有機残基)、

(4) 有機過酸化物、

(5) イミダゾール類または少くとも1個の3級アミンを含むアミノ化合物、

(6) N₂吸着法による表面積が125~260 cc/g、DBP吸油量が100~200cc/100gのカーボンブラック、ケッチエンブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、グラファイトから選ばれる少なくとも1種以上および/またはカーボン繊維のカットファイバー、アルミニウム、ニッケル、銅、亜鉛の200メッシュ以下の微粉末から選ばれる少なくとも1種以上、および

(7) モノ(2-メタクリロイロキシエチル)アシッドホスフェート、モノ(2-アクリロイロキシエチル)アシッドホスフェート、含窒素アクリレートまたはメタクリレートの単独または2種以上、

とからなる配合組成物を、ガラス、ガラスと有機繊維の複合物、有機繊維、炭素繊維から得られる

- 4 -

3. 発明の詳細な説明

本発明は金属類、紙、プラスチック、無機材料などを接着する際に使用される導電性接着剤に関するもので、更に詳しくは、特に防錆油や加工油が残留しているような油面においても接着面への定着性にすぐれ、加熱硬化後も高い剪断力と曲げ強さにすぐれた接着力を有し、さらに電気抵抗が小さく、電着塗装が可能であり、このため錆の発生、成長を抑制することのできる導電性接着剤に関する。

従来、構造用接着剤として知られているものはエポキシ樹脂系、フェノリックス系、ポリウレタン系、構造用アクリル系、嫌気性構造用があり、また油が金属表面に付着したままで接着できる吸油性接着剤としてはクロロブレン系マスチック型(不揮発分67%以上)、塩化ビニル系マスチック型(不揮発分92%以上)が使用されている。これらの接着剤は構造用の接着剤として使用されているが、油面においては接着力が低下したり、あるいは油面に接着はするもののその強度は構造用接

剤としては満足な強度ではない。またポリウレタン系や構造用アクリル系、塩気性構造用などの接着剤では被着体表面への定着や定着後垂直に保持されたまま加温されたり、熱度の衝撃や振動によっても被着体同士がズレを生ずることが起る。そのため接着強度が発現するまで点着接またはクリッピングする必要があるという欠点があった。また常温でも硬化するタイプのものも報告され、例えば特開昭 50-158624号にはエポキシ樹脂に液状クロロブレン重合体を配した液とポリアミド樹脂からなる液を用い、かつこれらの液の少なくとも一方にキシレン樹脂を含ませて両液を混合してなる接着剤組成物が開示されているが、このものは熱時の接着強度には劣るという欠点があった。またポリウレタン系接着剤は主としてモルタル、スレート、合板などの接着に効果があるが金属同士の接着はNCO基の反応過程に発生する炭酸ガスにより接着剤自体が発泡し易く、吸収する構造もないため、接着強度が低下する。またシアノアクリレート系接着剤についても室温から90℃付近

- 7 -

であり、車両、電機機器、各種構造物、建築、土木構造物など広範に利用される。

本発明のこの目的は次に示す導電性接着剤により達成される。

すなわち本発明は、(1) アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、カルボキシル基を有するアクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリルゴム、ウレタンゴム、クロロブレンゴム、クロルスルホン化ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、熱可塑性ポリウレタン、飽和ポリエステル、ナイロンから選ばれる極性基を有するポリマーの単独またはこれらの混合物、

(2) エポキシアクリレート樹脂単独あるいは2種以上の混合物、

(3) 異種の官能基が2個以上のアクリルまたはメタクリルモノマーおよび/または下記の一般式で示されるアクリルまたはメタクリルモノマー、

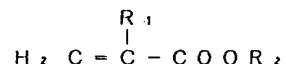
- 9 -

までは接着力の低下があまり大きくないが、それを越えると急激に低下したり、曲げによる剥離力に劣り、またコストが高いため汎用性に欠けるといふ欠点があった。

また、構造用接着剤として電気抵抗の小さいものは、従来はなく、このため金属板を接着させてその上に電着塗装を行なうときに金属板は導電性があるため電着するが、接着剤自体は $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上のものが多く、電流が流れないか、流れても非常に傾かであり、接着剤付近および界面には電着塗装されないという欠点があった。そのため、金属の接点およびその付近において錆の発生、成長などが生じるといふ問題があった。

本発明は、これら従来技術の欠点を解決すべくなされたもので、金属同士あるいは紙、プラスチック、無機材料との接着、特に表面に油などが残留していてもすぐれた定着性と硬化後の高い接着強度を発現させると共に、導電性を付与せしめ接着面における錆の発生、成長も防止する構造用の導電性接着剤を提供することを目的とするもの

- 8 -



(R_1 はHまたは CH_3 、 R_2 は炭素数 1~18のアルキル基もしくは芳香環または複素環を含む有機残基)、

(4) 有機過酸化物、

(5) イミダゾール類または少なくとも1個の3級アミンを含むアミノ化合物、および

(6) N_2 吸着法による表面積が 125~260 m^2/g 、DBP吸油量が100~200cc/100gのカーボンブラック、ケッチエンブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、グラファイトから選ばれる少なくとも1種以上および/またはカーボン繊維のカットファイバー、アルミニウム、ニッケル、銅、亜鉛の200メッシュ以下の微粉末から選ばれる少なくとも1種以上、

とからなる配合組成物、あるいはこれに加えて、

(7) モノ(2-メタクリロイロキシエチル)アシッドホスフェート、モノ(2-アクリロイロキシエチル)アシッドホスフェート、含窒素アク

- 10 -

リレートまたはメタクリレートの単独または2種以上、

とからなる配合組成物を、

ガラス、ガラスと有機繊維の複合物、有機繊維、炭素繊維から得られるストランドマット、サーフェイスマット、クロス、不織布および寒冷地のいずれかに含浸、スプレッドコートまたはラミネートして得られる導電性接着剤にある。

本発明における第(1)成分のポリマーは、比較的極性の高いものを使用し、第(2)(3)

(7)成分で使用する反応性オリゴマーあるいはモノマーとの相溶性を有し、かつある程度の耐油性にすぐれた、すなわち油分に対しても著しく膨潤しないポリマーがよく、従って使用されるエラストマーとしては、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体(NBR)、アクリルゴム、クロロブレンゴム、ヒドリンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、エチレン-ア

- 11 -

リルまたはメタクリル変性し、末端にアクリル基あるいはメタクリル基を有するものである。これら第(2)成分は、末端のアクリルまたはメタクリル基が有機過酸化物、紫外線、電子線により重合、架橋するものであり、エラストマーほど分子鎖が大きくなく、モノマーでもない、いわゆるオリゴマーの領域に属するもので、固体もしくは高粘度の液体であり、反応前には室温における適度な固さと粘着性、接着面での垂れ防止、加温された際の適度なタックを併せ持つもので、通常は2以上の官能基を有するために架橋に大きな効果を生じ、接着剤のモジュラスを上げるのに効果がある。分子量は200~4000、配合量は前記第(1)成分である極性ポリマー100重量部に対し20~

200重量部がよい。配合量が20重量部未満ではモジュラスが低下し、200重量部を越えると非常に硬くなり、剥離や曲げに対して接着力が劣る。

本発明の第(3)成分としては、異種の官能基が2個以上のアクリルまたはメタクリルモノマーおよび/または下記的一般式で示されるアクリル

- 13 -

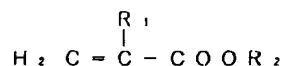
リル-金属-金属共重合体、エチレン-メタクリル酸-金属-金属共重合体、熱可塑性ウレタンゴム、飽和ポリエステル、ポリアミド等であり、これらはフィルムまたはシート状に接着剤の形状を保持すると共に、さらに硬化後の接着剤自体に粘り強さを与え、接着複合体に曲げ、剥離強さを付与する。

更に第(1)成分としては、ポリマーの末端あるいは分子内にカルボキシル基を有しているものが好ましく、例えばNBRとしては、カルボキシル基を有するNipol 1072(日本ゼオン社製)やHycar CTBN 1300×13(グッドリッチケミカル社製)等である。これらのポリマーは単独または他のポリマーとブレンドして用いることにより、適度なモジュラス、靱性、相溶性の改善を行ない全体の系のバランスを維持するものである。

第(2)の成分であるエポキシアクリレート樹脂は、種々のエポキシ樹脂、例えばビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ポリフェノール型、ハロゲン化ビスフェノール型、多価グリシジルエステル型、過酢酸酸化したエポキシ樹脂などをア

- 12 -

またはメタクリルモノマー、



(R₁はHまたはCH₃、R₂は炭素数1~18のアルキル基もしくは芳香環または複素環を含む有機残基を示す)が用いられる。

異種の官能基が2個以上のアクリルまたはメタクリルモノマー(以下、アクリルまたはメタクリルモノマーを総称して(メタ)アクリルモノマーともいう)は、接着剤の架橋密度をあげモジュラスを増大させると共に接着界面への濡れ、特に種々な表面状態における油類等を溶解分散させ、また硬化したポリマーの耐油性とを併せ有するものである。この第(3)成分は第(2)成分のエポキシアクリレート樹脂とは異なり、テレキリクなアクリル基との間が脂肪族系であり、ほぼ液状であることが特徴である。ここに使用するアクリルまたはメタクリルモノマーはエチレングリコール

ジ (メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ)アクリレート、トリエチレン

- 14 -

グリコール ジ (メタ) アクリレート、1,3 ブチレングリコール ジ (メタ) アクリレート、1,4 ブチレングリコール ジ メタクリレート、1,6 ヘキサングリコール ジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコール ジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパン トリ (メタ) アクリレート、トリメチロールエタン トリ (メタ) アクリレート、テトラメチロールメタン トリ アクリレート、テトラメチロールメタン テトラ アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート、2 ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートなどが使用され、その配合量は第 (1) のエラストマー 100重量部に対し 5重量部から70重量部が好適である。70重量部より多く配合すると硬くなり過ぎて靱性に劣り、曲げ、割断強度また衝撃強さに劣る。また 5重量部未満では可塑化効果が低く、また油に対する効果がなく、架橋密度も小さい。

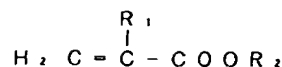
また、下記的一般式を有するアクリルまたはメタクリルモノマーとは、

- 15 -

リルモノマーの蒸気圧が 200℃において100mm Hg 以下でないと硬化の際に発泡が生ずる。接着剤が硬化より早く発泡すると接着強度の低下をもたらすあまり好ましくない。ここに使用される (メタ) アクリルモノマーは、具体的には炭素数 1~4 のアルコキシエチル (メタ) アクリレート、メトキシエトキシエチル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレートの単独または 2 種以上の混合物が用いられ、第 (1) 成分 100重量部に対し、3~20重量部が好適である。配合量が20重量部を超えると接着剤が硬くなったり、硬化時の収縮が大きくなり、貼り合わせたものの歪が大きくなり反りやひけを生じる。

本発明においては、電気絶縁性の小さい接着剤とするためには、第 (6) 成分である N、吸着法による表面積が 125~260 m^2/g 、D B P 吸油率が 100~200 $\text{cc}/100\text{g}$ のカーボンブラック、ケッチエンブラック、ランプブラック、アセチレン

- 17 -



(R_1 は H または CH_3 、 R_2 は炭素数 1~18 のアルキル基もしくは芳香環または複素環を含む有機残基を示す)

で示され、過酸化物により重合し高分子量化するが、単に重合するだけの機能ではなく、前記異種の官能基を有するアクリルモノマーまたはメタクリルモノマーと同様に接着界面への濡れ、特に種々な表面状態における油類等を溶解分散させることと、ポリマーを適当に膨潤させオリゴマーや自分自身をポリマー中で反応させることを容易にする。またポリマーを膨潤されると同時に接着剤表面を潤滑にしタックを発現するのにも役立つ、さらに生成した (メタ) アクリルポリマーは耐油性に優れるため、油によって膨潤、軟化される恐れが少ない。ただし、高温硬化するような工程が入る場合は蒸気圧の低いアクリルモノマーが用いられる。例えば 200℃の焼付け工程を通るときはアク

- 16 -

ブラック、グラファイトから選ばれる少なくとも 1 種以上およびまたはカーボン繊維のカットファイバー、アルミニウム、ニッケル、銅、亜鉛の 200メッシュ以下の微粉末から選ばれる少なくとも 1 種以上を必須成分として配合する。

これらの粉末はポリマーと予め混合され、その後各種モノマー、オリゴマーと混合される。また炭素繊維はクロスあるいはマットとして使用する場合はもちろん加工法が異なる。これらの粉末は第 (1) 成分であるポリマー 100重量部に対し 10重量部から 150重量部までが好適である。導電性粉体を入れない接着剤組成物はそれ自体体積固有抵抗が 10^{10} から $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度であって電流をほとんど流さない絶縁体である。車輛、電気製品、建築材料など金属を組み合わせる際に従来はボルト止め、溶接など金属を用いていたため、お互いの接触部分は導通することができた。しかしながら、有機系接着剤を使用するに当って有機材料は一般に絶縁体であり、電着塗装を行なうに当っては接着剤を使用した部分は塗装されないという欠

- 18 -

点があった。本発明の接着剤にあっては、第(6)成分を配合することによってこの問題が解決されるのである。なお、電着塗装における電界強さからして、その絶縁性は $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の抵抗値であれば良いことが知られている。

本発明において第(7)成分である含リン(メタ)アクリレートおよび/または含窒素(メタ)アクリレートは金属面への接着あるいは接着後の防錆効果において顕著であり、またこれらのモノマーが油に対して有効であることと併せて加熱硬化によってポリマー中に組み込まれて油などに対して耐潤しないものとなる。このようなモノマーとしてはモノ(2-メタクリロイロキシエチル)アシッドホスフェート、モノ(2-アクリロイロキシエチル)アシッドホスフェート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-アミノエチルビニルエーテル、 α -ブチルアミノエチルアクリレート、モルフォリノエチル(メタ)アクリレートなどが好適である。この第(7)成分は本発明

- 19 -

アルキルパーエステル、パーカーボネート、その他シランを含むパーオキシドが用いられる。また上記パーオキシド類を加える際に、本発明における第(5)成分であるイミダゾール類あるいは3級アミンを少なくとも1つ含むアミノ化合物、例えばイミダゾール2P4M7、イミダゾールC177、DMP-30、DMP-10、DBU、トリエチレンジアミン、テトラメチレンペンタミンなどを少量加えるるとよい。また、これら官能基の一つがグリシジル基を有する場合は、硬化触媒としても作用するので特に好適である。

本発明の導電性接着剤は、上記各成分からなる組成物を、ガラス、ガラスと有機繊維の複合物、有機繊維、炭素繊維から得られるストランドマット、サーフェスマット、クロス、不織布および寒冷紗のいずれかに含浸、スプレッドコートまたはラミネートすることにより得られる。このようにクロス、不織布を使用すると、シート状またはフィルム状接着剤自体の強度の向上に寄与し、かつ被覆体の取り付け、ハンドリングが容易であり、

- 21 -

においては、必ずしも必須成分ではないが、金属面への接着および接着後の防錆効果を向上させるという見地からは配合したほうが好ましく、その配合量は第(1)成分であるポリマー100重量部に対し10重量部以下、好ましくは1~10重量部である。10重量部を超えて配合しても配合効果はあまり上がらず、共重合したときの特性値として架橋密度が高くなってしまい、脆さがでてくるという欠点がある。

本発明の接着剤にあっては、上記の二重結合を有する第(2)(3)(7)成分を、第(1)成分である極性を有するポリマーと混合し、かつ第(4)成分である有機過酸化物を加え、通常の加熱或いは電子線や電磁波などによる誘導加熱により共重合もしくは架橋させることにより接着せしめるものであり、加熱条件によって使用する有機過酸化物が選択される。ここで使用される有機過酸化物としてはケトン系パーオキシド、ジアルキルパーオキシド、ハイドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、パーオキシケタール、

- 20 -

また接着剤層を均一な厚みに保持するためにも有効である。さらに、この様なクロスまたは不織布は剪断強さあるいは剥離力を向上させることに効果が大きく、バランスのとれた接着力を発現することができる。ここで使用するクロスは平織、目抜平織、朱子織、綾織などいずれでも良い。また材質としてはガラス、ポリエステル、ナイロン、ビニロンあるいはそれらの混織も使用できる。またガラスのストランドマットが特に好適で、全面に均一に接着剤が含浸される点では申し分なく、上述のクロスに比べてコスト的にもメリットが大きい。もちろんチョップドストランドマットやロービングマットなども好適である。

以上の各成分が互いに組み合わせられて初期の粘着性を発現するとともに、靱性のすぐれ、かつ適度なモジュラスと防錆性にすぐれ、また電気抵抗が小さく導電性を有する構造用の導電性接着剤が得られる。

さらに実施例および比較例に基づき本発明について詳細に説明する。なお、第1~3表中の配合

- 22 -

品はすべて亜鉛部である。

実施例 1～8 および比較例 1

第 1 表に示す各々の配合で、 α -ブチルパーベンゾエードを除く配合剤を加圧ミキサーで混合して得られた混合物を、冷却ミル上で発熱しないようにしながら α -ブチルパーベンゾエートを混入させ、配合組成物を得た。

この配合組成物を幅 310mm、単位重量 300g/㎡のカーボン繊維のストランドマットにシーティングマシンにて上記の混合した配合組成物を塗工する。シートの厚みは配合組成物の塗布量と使用するストランドマットの単位重量および塗工してシートを重ね合わせるにより必要の厚さにする。このようにして厚み 1mm のシート状の導電性接着剤（実施例 1～8 および比較例 1）をそれぞれ得た。これら導電性接着剤の体積固有抵抗を第 1 表に示す。

一方、表面を何ら処理しない J I S 鋼板を防錆油（メタルガード 831）に浸漬後、垂直に引き上げ、24 時間後、防錆油が表面に薄く残った状態の

特開昭 59-221371 (フ)

J I S 鋼板二枚の間に、上記 1mm 厚のシート状の実施例 1～7 の導電性接着剤を挟み軽く圧着する。この接合サンプルを 80℃ の雰囲気中で、垂直に 30 分間懸架したところズレが生ずることがなかった。さらに、この接合サンプルを 215℃、30 分間加熱することにより強固な接着体を得られ、引張剪断強度および T 型剥離力を J I S K 6850 に準じて測定した。結果を第 1 表に示した。

なお、実施例 1 の導電性接着剤を加熱前に電着塗装を行なったところ、鋼板面と同様に鋼板と接着剤界面も均一に塗装が行なえたので、塩水浸漬試験においても錆の発生、成長が非常に遅かった。

第 1 表

成分	実施例 比較例 配合	実 施 例								比較例
		1	2	3	4	5	6	7	8	
(1)	N B R *1	100								
(2)	エポキシ/アクリレート樹脂I *2	100								
	エポキシ/アクリレート樹脂II *3	65								
(3)	グリシジルメタクリレート	50								
	ケッチエンブラック *4	30								
	アセチレンブラック		40				30			
	ランプブラック			40						
(6)	導電カーボンA *5				40			30		
	導電カーボンB *6					40				
	導電カーボンC *7								40	
	カーボンブラックHAF(N330) *8									40
(4)	ト-ブチルパーベンゾエート	1.8								
(5)	イミダゾール 2P4MHx	2								
特 性										
23℃ 体積固有抵抗 (Ω-cm)		2.4 × 10 ⁵	6.8 × 10 ⁴	7.7 × 10 ⁴	1.0 × 10 ⁵	9.3 × 10 ⁴	3.4 × 10 ⁵	4.7 × 10 ⁵	7.2 × 10 ⁵	3.3 × 10 ⁵
接着力	引張剪断強度 (kg/cm ²)	190	177	182	173	190	196	187		
	T型剝離力 (kg/25mm巾)	20	18	17	17	17	20	20		

※ 1: Nipol1072、日本ゼオン社製、※ 2: ビスフェノール A ベースのエポキシアクリレート樹脂、※ 3: 高分子量のビスフェノール A 型のエポキシ樹脂の末端にメタクリル基を付加させたエポキシアクリレート樹脂、※ 4: クッチエンブラック EC、アクゾー社製、※ 5: 商品名 Vulcan XC-72、キャボットコーポレーション社製、N₂ 表面積 254㎡/g、DBP 吸油値 178cc/100g、嵩比重 264kg/㎡、※ 6: 商品名 Black Pearls 700、キャボットコーポレーション社製、N₂ 表面積 200㎡/g、DBP 吸油値 115cc/100g、嵩比重 336kg/㎡、※ 7: 商品名 Vulcan C、キャボットコーポレーション社製、N₂ 表面積 125㎡/g、DBP 吸油値 100cc/100g、嵩比重 376kg/㎡、※ 8: N₂ 表面積 83㎡/g、DBP 吸油値 102cc/100g、嵩比重 375kg/㎡、

第1表において示されるように、本発明の接着剤を用いた実施例1〜7は、鋼板上に油が付着していても好ましい粘着力を示す。また、カーボンブラックをHAFを用いた比較例1に比較してい

すれも体積固有抵抗が低い。

実施例 9 ~ 11

実施例 1 と同様にして得られた第 2 表に示す配合の配合組成物に、第 2 表に示すカーボクロス、ガラスマットおよびガラスクロスをそれぞれシーティングして 1.1mm 厚のシート状の導電性接着剤を得た。この導電性接着剤の体積固有抵抗を測定して結果を第 2 表に示した。

この導電性接着剤を、実施例 1 と同様に防錆油（メタルガード 831）に浸漬した鋼板 2 枚間に挟み、この接合サンプルを 215℃、30 分加熱後に JIS K 6850 に準拠して接着力（引張剪断強度）を測定した。また、この導電性接着剤を電着塗装を行なった際の電着性を評価した。それぞれの結果を第 2 表に示す。

表 2

成 分	実施例	実 施 例
(1)	N B R	9 10 11
(2)	エポキシアクリレート樹脂 I	100
(3)	エポキシアクリレート樹脂 II	65
(4)	グリンジルメタクリレート	50
(5)	モノ(2-アクリロイロキシエチル)アジトホスファエート	15
(6)	ケッチエンブラック	15
(7)	グラファイト	20
(8)	Ni 粉末	100
(9)	Al 粉末	100
(10)	カーボナットフアイバー	100
(11)	1-ブチルベンゾエート	1.8
(12)	イミダゾール 2P4MB ₂	2
(13)	カーボナクロス	1枚
(14)	ガラスマツト	1枚
(15)	ガラスクロス	1枚
特 性		
体積固有抵抗 (Ω-cm)	2.3℃	4.1 × 10 ⁶ 1.7 × 10 ⁶ 2.2 × 10 ⁶
接着力	引張剪断強度 (kg/cm ²)	170 160 180
電 着 性		良 好 良 好 良 好

第2表から、実施例9～11の接着剤はいずれも、
体積固有抵抗が低く、高い接着力（引張り剪断強
度）を示すと共に、電着性が良好で塗装ムラがな
いことがわかった。

実施例12～16

実施例1と同様にして得られた第3表に示す配
合の配合組成物に、第3表に示すカーボクロス、
ガラスマットおよびガラスクロスをそれぞれシー
ティングして1.1mm厚のシート状の導電性接着剤
を得た。この導電性接着剤の体積固有抵抗を測定
して結果を第3表に示した。

この導電性接着剤を、実施例1と同様に防錆油
（メタルガード 831）に浸漬した鋼板2枚間に挟
み、この接着サンプルを215℃、30分加熱後にJ
I S K 6850に準拠して接着力（引張り剪断強度）
を測定した。また、この導電性接着剤を電着塗装
を行なった際の電着性を評価した。それぞれの結
果を第3表に示す。

- 2 9 -

第 3 表

成 分	実 施 例					
	12	13	14	15	16	
配合	100	30	80	40	10	
アクリルゴム	100	30	80	40	10	
NBR						
エポキシアクリレート樹脂Ⅰ						
エポキシアクリレート樹脂Ⅱ						
グリジンメタアクリレート						
モノ(2-アクロイロキシエチル)						
アジドホスファエート						
ケツチエンブラック		20	10			30
グラファイト			20	30		
NI粉末			80			
AL粉末	120	100		100	120	
カーボナットファイバー			10			
1-ブチルベンゾソート	1.5					
イミダゾールC112	2.5					
カーボクロス	1枚	1枚	1枚	1枚	1枚	
ガラスマット	1枚			1枚	1枚	
ガラスクロス			1枚			
特 性						
体積固有抵抗 (Ω-cm)	2.3 × 10 ⁵	8.2 × 10 ⁵	2.6 × 10 ⁵	7.5 × 10 ⁵	3.5 × 10 ⁵	
接 着 力 引張剪断強度23℃ (kg/cm ²)	160	150	165	174	155	
電 着 性	良好	良好	良好	良好	良好	

- 3 0 -

* 9: Nipol A R-31、日本ゼオン社製、* 10: Hycar C T B N 1300×13、ビーエフグッドリッチ社製

第3表から、実施例12～16の導電性接着剤はいずれも、体積固有抵抗が低く、高い接着力（引張剪断強度）を示すと共に、電着性が良好で塗装ムラがないことがわかった。なお、実施例12の導電性接着剤のT型剥離力を測定したところ18kg/25mmであり、接着力において引張剪断強度のみならず、剥離力も高い値を示すことがわかった。

実施例17

第(1)成分のアクリロニトリルブタジエン共重合体（ニポール1072、日本ゼオン社製）

100重量部、第(2)成分のエポキシアクリレート樹脂A（エビコート828；シェル化学社製にメタクリル酸無水物を反応させ、末端にメタクリル基を有するもの）100重量部とエポキシアクリレート樹脂B（エビコート1004；シェル化学社製にメタクリル酸を反応させ、末端にメタクリル基を有するもの）65重量部、第(3)成分のテトラヒ

- 3 1 -

ドロフルフリルアクリレート30重量部、第(5)成分のイミダゾールC11/1.8重量部および第(6)成分のクッチェンブラックFC（アクゾー社製）35重量部を加圧ニーダーで混合しておく、これをさらに冷却ミルで発熱しないようにしながら第(4)成分のターシャルブチルパーベンゾエートを1.8重量部混入して配合組成物を得た。この配合組成物を幅310mm、単位重量300g/㎡のカーボン繊維ストランドマットに捺押し厚さ1mmの導電性接着剤を得た。この導電性接着剤の体積固有抵抗は、 $2.2 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ と低い値を示した。この導電性接着剤をを実施例1と同様な接着工程により接着力（引張剪断強度、T型剥離力）を測定したところ、引張剪断強度187kg/cm、T型剥離力20kg/25mm幅と高い値を示した。

以上説明したごとく、前記した第(1)～(6)成分を含有した配合組成物にガラス、ガラスと有機繊維の複合体、有機繊維、炭素繊維から得られるストランドマット、クロス、不織布等を含浸、スプレッドコートまたはラミネートして得られる

- 3 2 -

本発明の導電性接着剤は、鋼板等の被着体、特に油等が付着する金属、プラスチック、FRP等に対して何ら洗浄処理などを行なわなくても、充分に定着し、かつ加熱硬化することによって強固な接着性を発現する。また、この導電性接着剤は電気抵抗が低いので、電着塗装が好適に行なえ、その際の塗装ムラが生じない。従って、特に金属との接着界面の防錆効果に優れる。さらに上記配合組成物に第(7)成分を加えると、金属との接着が良好になるのみならず、接着剤の防錆効果が一層向上する。また、クリーニング処理を特にしないか、簡単な処理程度でも簡単に接着可能であるという利点も有する。従って本発明の導電性接着剤は、鋼板補強用接着剤、金属、プラスチック、紙等のハニカム用接着剤、金属同士といった同種材料または金属とプラスチックといった異種材料相互の接着剤として汎用され、さらに車両、船舶、家庭用または工業用電機製品、建築材料、日用品等の各分野において適用可能である。

- 3 3 -

手続補正書

昭和58年6月2日

特許庁長官 若杉和夫殿

1. 事件の表示

昭和58年5月31日付特許願1

2. 発明の名称

導電性接着剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

居 所 東京都港区新橋五丁目3番11号

名 称 (671) 横板ゴム株式会社

代表者 鈴木久幸

4. 代理人 〒105

住 所 東京都港区虎ノ門二丁目8番1号

虎ノ門電気ビル 電話(501)9370

氏 名 (6899) 弁理士 伊東辰雄

5. 補正命令の日付

自発補正



6. 補正の対象

「願 書」

7. 補正の内容

1. 願書第1頁の“特許願1”の右側に「特許法第38条ただし書の規定による特許出願」を加入する。

2. 同書第1頁の“1. 発明の名称の欄”と“2. 発明者の欄”の間に「特許請求の範囲に記載された発明の概…
… … 2」を加入する。